

Gas Chromatography 에 의한 C₄-탄화수소의 분석

羅 尙 天 · 李 賢 九

서울대학교 공과대학 화학공학과

Analysis of C₄-Hydrocarbons by Gas Chromatography

Sang-Chun Rah and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 152-02, Korea

요 약

C₄-탄화 수소의 가스 크로마토그래피 분석에 사용되는 컬럼 재료 세 가지를 제조하여 분석 실험을 수행하였다. 각각의 크로마토그램을 예시하고 그 분리 특성을 비교 검토하였으며, 특히 iso-butylene 의 완전 분리에 ASTM 의 방법이 매우 유효함을 확인하였다.

1. 서 론

가스 크로마토그래피 분석 방법은 혼합물의 미량 성분을 신속하게 분리하여 정성, 정량 분석을 행할 수 있는 매우 간편한 기기 분석 방법의 하나이다. 최근 가스 크로마토그래피에 사용되는 컬럼 재료의 개발과 함께 기기 조작 방법의 개선에 의하여 종래에는 분리 정량이 불가능했던 여러 혼합물 성분의 분석이 가능하게 된 사례가 많다.

본고에서는 나프타 분해 공장의 부산물로 산출되는 C₄-잔사유(C₄-raffinate; C₄-탄화 수소 중 에서 butadiene 을 추출한 잔사유)의 활용에서 대두되는 C₄-잔사유 성분의 정확한 정량을 위한 가스 크로마토그래피 분석에 관한 실험 연구 결과를 수록하였다.

C₄-탄화수소 혼합물의 가스 크로마토그래피 분석에 관하여는 이미 많은 연구가 이루어져 왔으나¹⁻⁷⁾, 대부분의 분석 방법이 C₄-잔사유의 주요 성분이며 그 활용도가 매우 높은 iso-butylene 과 다른 성분의 완전 분리가 곤란하다는 단점이 있어 각각의 분리성능이 다른 두 가지 이상의 컬럼을 사용하여야만 C₄-잔사유의 정량 분석이 가능하다.

본 연구에서는 기왕에 알려진 몇가지 컬럼 재료용 액상 물질(liquid phase)과 고체 담체(solid support)를 선택하여 컬럼 충전제를 제조하고, 실제 나프타 분해 공장의 C₄-잔사유를 사용하여 가스 크로마토그래피 분석을 행하여 각 컬럼 충전제의 분리 특성을 비교, 검토하였다.

실험 결과 iso-butylene 의 완전 분리에는 ASTM 방법⁷⁾이 가장 유효함을 확인하였다. 또한 대표적인 크로마토그램을 예시하여 관련 분야의

연구나 공업적인 응용에 편의를 제공하고자 하였다.

2. C₄-잔사유

나프타 분해 공장의 C₄-stream에서 acetonitrile을 사용하여 butadiene을 추출하고 남은 잔사유는 그 주성분이 butylene의 이성체들(iso-butylene, butene-1, cis-butene-2, trans-butene-2)이며 butane, butadiene, acetonitrile, propylene 등이 소량 포함되어 있다. 이 잔사유를 적절한 방법⁸⁾에 의하여 iso-butylene과 n-butylene(butene-1, cis-butene-2, trans-butene-2)으로 분리한 다음 활용할 때, 각각에 포함되는 미분리 성분을 정확하게 분석하는 것은 공정 생산물의 품질 관리는 물론, 조업 조건에 미치는 영향을 고려할 때 매우 중요한 일이라고 하겠다.

본 연구에서 사용한 C₄-잔사유는 대한 석유 공사의 나프타 분해 센터 stream 201-F (1977. 5. 16)에서 채취한 것이다.

3. 가스 크로마토그래프용 컬럼의 제조와 분석 실험

C₄-잔사유 분석용 컬럼 재료로 알려진 것 중⁶⁾ 다음의 3가지를 선택하여 적절한 방법에 의하여 컬럼 충전 물질을 제조하고 분석 실험을 행하였다.

가스 크로마토그래프로는 열전도도 측정기(Thermal Conductivity Detector; TCD)를 이용하고, 2개의 컬럼을 설치할 수 있는 Shimadzu 3-BT형을 사용하였으며 그 운전조건을 Table 1에 표시한 바와 같이 유지하였다.

각각의 컬럼을 통하여 형성된 크로마토그램을 해석할 때에는 digital integrator (Shimadzu ITG-4A)를 사용하였고, butylene 이성체와 butadiene의 확인정량에는 Matheson 회사 제품의 표준가스를 사용하였으며, 발표된 문헌 자료의 각 성분에 대한 보존시간(retention time), 크로마토그램의 형상 등을 비교하여 분석에 참조하였다.

시료 가스는 20°C, 1 atm에서 1 ml를 취하였으며 0.1~0.2 ml의 공기를 첨가하여 보존시간 파악에 참조하였다.

Table 1. Operating Conditions for Gas Chromatograph

Column; Stainless steel
Column length; 4m or 5m
Column diameter (O.D.); 4mm
Carrier gas; helium
Flow rate; 20ml/min
Chart speed; 10mm/min
Oven temperature; 35°C
Injection temperature; 35°C
TCD temperature; 50°C
Current; 80mA

3-1. Activated Alumina

Activated alumina는 LPG, LNG 등의 액화 가스내의 불순물 분석에 널리 사용되는 간편한 컬럼 재료이다. 그러나 이 컬럼은 여러 종류의 탄화 수소에 대하여 심한 tailing 현상을 보이기 때문에 이 결점을 보완하기 위하여 무게로 5%의 squalane을 silanizing agent⁶⁾로 사용하였다.

Activated alumina (60~80mesh)와 squalane을 정량 칭량한 다음 benzene에 squalane을 녹여서 activated alumina를 혼합시킨 후 격렬히 교반하면서 60~80°C 정도에서 건조시킨다. (squalane의 비등 온도 범위; 100~140°C). 건조시킨 물질을 길이 4m의 컬럼에 충전시킨 다음 80°C에서 He를 20ml/min의 유속으로 통과시키면서 24시간 전처리시키면 분석용 컬럼이 준비된다.

이 컬럼을 통하여 형성된 크로마토그램을 Fig. 1에 예시하였다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 분석은 15min 이내에 완료되지만 iso-butylene과 trans-butene-2의 peak가 중첩되어 나타난다.

3-2. BMEA+DEHS on Chromosorb P(A/W)

Chromosorb P(Acid Washed; 60~80mesh;

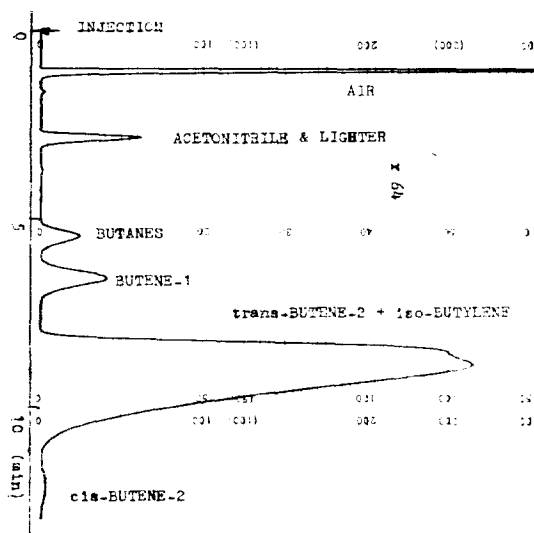


Fig. 1. Chromatogram of a Typical C₄-Raffinate Sample Obtained by the Activated Alumina (60-80 Mesh with 5 wt. % Squelene) Column.

Varian Aerograph 제품)에 무게 %로 30%의 특급시약(GR) Bis (2-methoxy ethyl) adipate (BMEA)와 Di (2-ethyl hexyl) sebacate (DEHS)를 2.1 : 1의 무게비로 입힌 컬럼을 사용할 수 있다. BMEA(비등점 150°C)용 용제로 Chloroform을 사용하며 DEHS용(비등점 125°C) 용제로 acetone을 사용하여 §3-1에서 설명한 방법과 마찬가지로 100°C 정도에서 Chromosorb P(A/W)에 액상 물질을 분산시켜서 길이 4m의 컬럼에 충전한 다음 가스 크로마토그래프에서 전처리시킨다.

Fig. 2에 나타난 대표적인 크로마토그램에서 볼 수 있는 것처럼 분석 완결 시간과 peak의 형상은 activated alumina 컬럼과 별 차이가 없으나 iso-butylene과 peak가 중첩되는 물질이 butene-1인 점이 다르다. 따라서 두 가지 컬럼에 의한 분석자료를 종합하면 C₄-잔사유 중의 iso-butylene을 정량할 수 있게 된다.

3-3. Benzyl Cyanide+Silver nitrate on Chromosorb P(A/W)

앞의 두 가지 컬럼은 모두 iso-butylene을 완

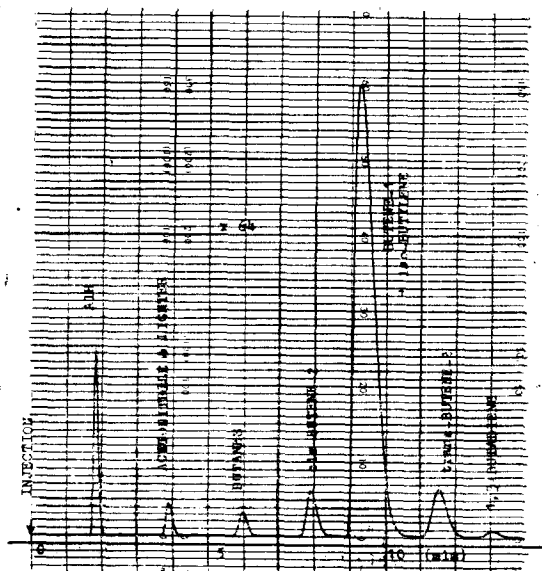


Fig. 2. Chromatogram of a Typical C₄-Raffinate Sample Obtained by the BMEA+DEHS on Chromosorb P(A/W; 60-80 Mesh) Column.

전 분리할 수 없는 결함을 가지고 있어서 C₄-잔사유의 황산화 분리⁸⁾ 등 iso-butylene 함량의 변화를 신속히 알 필요가 있을 때 두 가지 컬럼에서 데이터를 별도로 취해야 하는 불편한 점이 있기 때문에 iso-butylene을 완전히 분리할 수 있는 단일 컬럼 재료의 필요성이 절실하다. 현재까지 알려져 있는 여러 방법 중 iso-butylene을 C₄-탄화 수소 혼합물에서 완전히 분리할 수 있는 것은 ASTM⁷⁾에 나타나 있는 방법이 유일하다.

Chromosorb P(A/W; 60~80mesh) 75g을 칭량하고 benzyl cyanide 30g과 silver nitrate 15g을 준비하여, 혼합하고 격렬히 교반하여 컬럼에 충전한다. ASTM에서는 길이 9m 이상의 컬럼 사용을 추천하고 있으나 본 실험에서는 길이 5m의 컬럼을 사용하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 iso-butylene이 완전히 분리되고 있으며 butene-1과 cis-butene-2의 peak가 중첩되고 있다. ASTM에 보고된 크로마토그램에서는 butene-1과 cis-butene-2가 상당히 분리되어 일부만 중첩되고 있는데 이들은 n-butylene의 이성체이므로 목

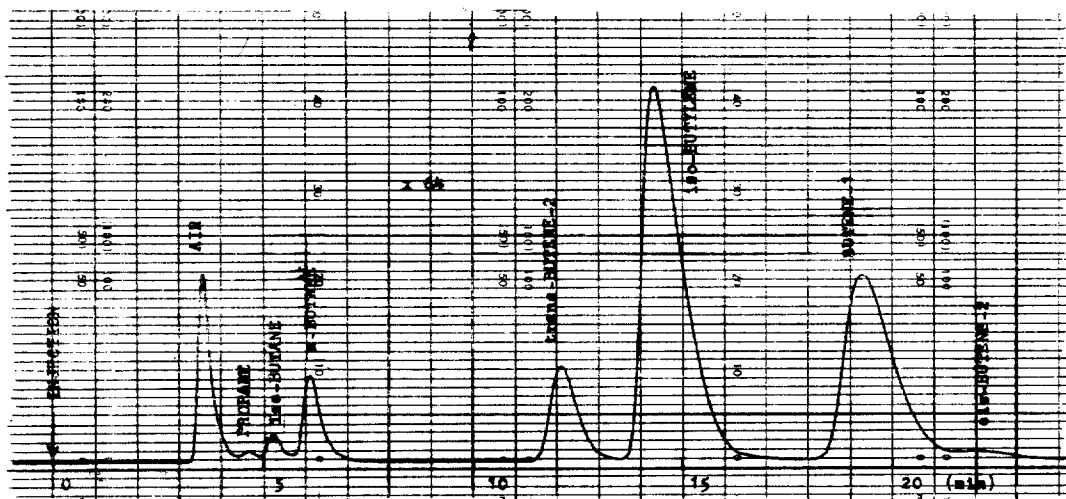


Fig. 3. Chromatogram of a Typical C_4 -Raffinate Sample Obtained by the Benzyl Cyanid+Silver Nitrate on Chromosorb P(A/W; 60-80 Mesh) Column.

적에 따라서는 앞에서 언급한 두 컬럼보다 한결 편리하다고 할 수 있겠다. 그러나 분석 완료 시간이 25분 정도로서 앞의 두 경우보다 10여분 더 긴 단점은 있다.

Oven의 온도를 60°C 정도까지 올리면 분석 시간이 5분정도 단축되나 장치의 해석 등이 매우 불안정해지며 그 이상의 온도에서는 trans-butene-2와 iso-butylene의 peak가 중첩될 가능성이 있으므로 주의하여야 한다.

4. 검 토

위에서 설명한 세 가지 컬럼을 사용하여 C_4 -잔사유를 분석하였고 여기서 얻어진 데이터를 해석하여 Table 2에 나타낸 것과 같은 조성을 구하였다.

Activated alumina 컬럼과 (BMEA+DEHS) 컬럼은 그 특성이 매우 유사하여 우열을 논하기 힘들며 상호 보완함으로서 소기의 목적을 달성할 수 있고, (benzyl cyanide+ AgNO_3) 컬럼은 그 자체로 iso-butylene 활용 공정 관리에 직접 이용될 수 있는 장점이 있으므로 적절한 컬럼 충전 재료의 선정은 분석 실험실의 사정과 C_4 -탄화 수소 혼합물이 사용되는 공정에 따라 달라진다고 할 수 있다.

Table 2. Composition of a Typical C_4 -Raffinate Stream*

Component	Wt. %
butene-1	23~26
iso-butylene	55~60
trans-butene-2	8~13
cis-butene-2	1~5
butanes	1~4
butadiene	0.5~1
acetonitrile	1

*Naphtha Cracking Center of Korea Oil Co.
Stream 201-F (May 16, 1977)

참 고 문 헌

1. F.D. Snell and L.S. Ettre (eds.), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis," Interscience, N.Y., 1969.
2. ASTM D2593-70 (1970).
3. J.H. Jordan, N.M. Broussard and W.R. Holtby, *J. Chromatog. Sci.*, **9** (1971) 383.
4. D.E. Willis, *Anal. Chem.*, **44** (1972) 387.
5. J.W. Carsen, J.D. Young, G. Legé and F. Ewald, *J. Chromatog. Sci.*, **10** (1972) 737.
6. G. Zweig and J. Sherma (eds.), "Handbook of Chromatography," Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972.
7. ASTM D1717-65 (Reapproved 1975).
8. 이현구, "국내 석유 화학 부산물의 활용에 관한 연구", 문교부 정책과제 연구 보고, 1978.